

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 565 132

②① N° d'enregistrement national :

84 17978

⑤① Int Cl⁴ : B 05 D 1/34.

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 26 novembre 1984.

③① Priorité : US, 30 mai 1984, n° 06/615,135.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 49 du 6 décembre 1985.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : Société dite : ASHLAND OIL, INC. —
US.

⑦② Inventeur(s) : James R. Blegen.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

⑤④ Procédé pour appliquer un revêtement par atomisation du produit de revêtement et mélange du brouillard
d'atomisation avec un gaz véhicule transportant des vapeurs d'un catalyseur.

⑤⑦ Procédé pour appliquer sur un support une pellicule d'une
composition de revêtement liquide comprenant un composé à
fonctions hydroxy et un agent réticulant du type polyisocyanate
et donnant une pellicule appliquée durcissable rapidement à
température ambiante.

a. On produit concurremment un brouillard d'atomisation de
la composition de revêtement et un courant de gaz véhicule
transportant une quantité catalytique des vapeurs d'une amine
tertiaire;

b. On mélange ce brouillard d'atomisation et le courant de
gaz véhicule transportant les vapeurs d'amine, et

c. On dirige ce mélange sur le support sur lequel on veut
appliquer une pellicule.

FR 2 565 132 - A1

La présente invention se rapporte à un procédé pour appliquer un revêtement par atomisation d'une composition de revêtement à l'état liquide, comprenant un composé à fonctions hydroxy et un agent réticulant du type polyisocyanate, donnant une pellicule appliquée qui durcit rapidement à température ambiante, procédé dans lequel on produit simultanément un brouillard d'atomisation de la composition de revêtement et un courant d'un gaz véhicule transportant une quantité catalytique de vapeurs d'amine tertiaire, et on mélange ce brouillard d'atomisation et le courant du gaz véhicule transportant les vapeurs d'amine avant de diriger le mélange obtenu sur le support à revêtir.

Les revêtement durcissables par perméation de vapeurs constituent une classe de revêtements obtenus à partir de polymères aromatiques à fonctions hydroxy et d'agents réticulants du type polyisocyanates qu'on durcit après application d'une pellicule par exposition aux vapeurs d'un catalyseur consistant en une amine tertiaire. Pour contenir et manipuler dans des conditions économiques et sûres les vapeurs de l'amine tertiaire servant de catalyseur, on a mis au point des chambres de durcissement : cf par exemple brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 851 402 et 3 931 684. Ces chambres de durcissement sont couramment des caisses rectangulaires pratiquement vides traversées par un dispositif transporteur portant le support revêtu. La chambre est équipée de dispositifs permettant l'entrée et l'évacuation des vapeurs d'amine tertiaire, normalement transportées par un gaz véhicule inerte, comme l'azote ou l'anhydride carbonique par exemple, et des dispositifs placés à l'entrée et à la sortie de la chambre et permettant d'empêcher l'échappement des vapeurs d'amine tertiaire. Ces dispositifs d'entrée et de sortie empêchent également l'entrée de l'oxygène dans la chambre, car l'oxygène pourrait créer avec les vapeurs d'amine tertiaire un mélange explosif. Le durcissement de ces revêtements est si rapide qu'il est inutile de faire appel à une source de chaleur extérieure. Toutefois, ces chambres de durcissement ont un inconvénient clair : l'investissement en capital nécessaire et l'espace occupé par ces chambres de durcissement dans l'usine. Ainsi par exemple, pour assurer une durée de contact suffisante entre le

support portant le revêtement durcissable et l'atmosphère de vapeurs d'amine, les chambres peuvent avoir une longueur de 12 ou 15 m et même plus. D'autre part, ces chambres doivent être conçues spécialement pour le traitement de pièces de grandes dimensions, par exemple pour le durcissement de pièces d'automobiles. Quoiqu'on puisse naturellement construire de telles chambres, il faut envisager des frais considérables de fabrication, de fonctionnement et d'entretien.

On a déjà proposé d'éviter l'utilisation de ces chambres de durcissement par perméation de vapeurs en utilisant des systèmes de pulvérisation à deux composants. Ainsi par exemple, un appareil de pulvérisation du commerce comprend des pistolets capables de pulvériser des compositions de revêtement liquides qui doivent être séparées d'une source de catalyseur. Ces systèmes utilisent normalement une tête de mélange ou distributeur qui précède immédiatement le gicleur de pulvérisation. Ce mélange retardé dans l'opération de pulvérisation réduit au minimum les risques que le catalyseur et la composition de revêtement donnent lieu à une gélification prématurée. On pourra trouver d'excellentes descriptions de ces systèmes de pulvérisation à deux composants ou avec catalyseur dans Finishing Handbook, chapitre 4, page 227 (1973) et chapitre 4, pages 195-230, spécialement page 223 (1980) ; Product Finishing, volume 28, n° 6 (juin 1975) et pages 48-55 (mars 1978). On y montre que le catalyseur liquide, éventuellement dispersé dans un solvant, est délivré sous une pression d'air, comme la composition de revêtement liquide.

Un autre procédé par double pulvérisation comprend la pulvérisation simultanée à partir de deux gicleurs de la composition de revêtement liquide et du composant catalyseur, séparément, comme dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 960 644. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 049 439 décrit une conception de pistolet dans laquelle l'accélérateur ou catalyseur et la résine sont mélangés au préalable à l'intérieur du pistolet dans une chambre d'atomisation immédiatement avant la sortie du pistolet. Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 535 151, on décrit l'addition sélective d'eau et d'un agent épaississant à une résine de polyester

liquide pratiquement sèche dans le pistolet au cours de la pulvérisation de la résine de polyester. Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 893 621, on propose un pistolet à gicleurs multiples qui décharge une pulvérisation sans air de résine liquide activée
5 à partir d'une première paire de gicleurs et un catalyseur liquide atomisé par de l'air à basse pression à partir d'une seconde paire de gicleurs, chaque courant d'atomisation étant mélangé par intersection avec chaque autre courant d'atomisation sortant du pistolet immédiatement avant la déposition sur un support. Dans le brevet des
10 Etats-Unis d'Amérique n° 4 322 460, on propose d'utiliser un gicleur classique de pistolet à deux composants avec mélange d'une résine de polyester et de peroxyde de benzoyle servant de catalyseur en solution dans de la cyclohexanone dans la tête de mélange de la tuyère de pulvérisation. Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique
15 n° 3249 304, on propose d'éviter la polymérisation possible de la résine liquide catalysée à l'intérieur de la tête de mélange du pistolet au cours des périodes de non-utilisation de celui-ci en prévoyant une ligne de lavage par solvant qui balaye la chambre de mélange au cours des périodes où le pistolet n'est pas alimenté en
20 la composition de revêtement et le catalyseur. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 179 341 décrit une autre conception de la tête de mélange située à l'intérieur du pistolet pour des systèmes à plusieurs composants comprenant une résine et un catalyseur. Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 1 841 076, il y a intersection
25 entre une pulvérisation de caoutchouc coagulable et de vapeurs coagulantes, les courants de caoutchouc coagulable étant créés par deux tuyères de pulvérisation séparées. De même, dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2 249 205, on utilise deux pistolets séparés et il y a intersection entre un courant de latex éliminable et un
30 courant d'un agent coagulant liquide atomisé, les courants mélangés étant ensuite appliqués sur un support. Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 195 148 (et également dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 234 445), on utilise un pistolet classique à mélange interne tel que décrit ci-dessus pour pulvériser un mé-
35 lange d'un prépolymère de polyuréthane et d'un durcisseur du type isocyanate.

Comme on le verra dans les exemples ci-après, le choix évident d'une tuyère de pulvérisation et de mélange classique à deux composants pour l'utilisation avec les revêtements durcissables par perméation de vapeurs n'a pas donné satisfaction, parce
5 que la composition de revêtement liquide catalysée gélifie si rapidement que le pistolet se bouche et que la pulvérisation cesse. Il faut donc trouver un nouveau procédé pour appliquer par pulvérisation des revêtements durcissables par perméation de vapeurs. La présente invention vise précisément à un tel procédé.

10 L'invention concerne un procédé pour appliquer une pellicule d'une composition de revêtement liquide sur un support, cette composition de revêtement liquide comprenant un composé aromatique portant des groupes hydroxy et un agent réticulant du type polyisocyanate, éventuellement dispersés dans un solvant organique volatil.
15 La composition de revêtement liquide durcit rapidement à température ambiante en présence des vapeurs d'une amine tertiaire qui sert de catalyseur, sans qu'il soit nécessaire de chauffer pour durcir. Conformément à l'invention, on forme concurremment un brouillard d'atomisation de la composition de revêtement et un
20 courant d'un gaz véhicule transportant une quantité catalytique de vapeurs d'amine tertiaire ; on mélange ce brouillard d'atomisation et ce courant de gaz véhicule transportant les vapeurs d'amine qui sert de catalyseur et on dirige ce mélange sur le support sur lequel on forme ainsi une pellicule.

25 Dans un mode de réalisation de l'invention, on forme un courant de gaz d'atomisation comprenant un mélange intime d'un gaz d'atomisation transportant une quantité catalytique d'amine tertiaire à l'état de vapeurs ; on atomise cette composition de revêtement liquide à l'aide de ce courant de gaz d'atomisation transportant
30 les vapeurs de l'amine servant de catalyseur, et on dirige le brouillard d'atomisation sur le support sur lequel on veut appliquer une pellicule.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, on opère par pulvérisation électrostatique. Pour ce qui concerne la
35 production du brouillard d'atomisation de la composition de revêtement, un mode de réalisation avantageux consiste à produire

mécaniquement ce brouillard d'atomisation de la composition de revêtement puis à faire entrer ce brouillard d'atomisation produit mécaniquement en contact avec le courant de gaz véhicule transportant les vapeurs de l'amine qui sert de catalyseur.

5 Le gaz d'atomisation peut consister en un gaz inerte ou en air. La température et la pression du courant du gaz d'atomisation peuvent être réglées de manière à y assurer la concentration voulue de vapeurs de l'amine tertiaire servant de catalyseur, mais on peut également ajouter à ce courant des compléments de gaz
10 véhicule, avant le pistolet, afin de régler la concentration des vapeurs de l'amine tertiaire qui sert de catalyseur.

 Parmi les avantages du procédé selon l'invention, on signalera qu'il n'est plus nécessaire de faire appel à une chambre de durcissement encombrante, importante et coûteuse pour durcir
15 les revêtements durcissables par perméation de vapeurs, et ceci sans sacrifices sur la qualité des revêtements durcis. Un autre avantage réside dans la souplesse apportée par le procédé de pulvérisation des vapeurs d'amine servant de catalyseur, permettant l'application de revêtements sur des pièces de types variés ne convenant pas au durcissement dans une chambre. Un autre avantage réside
20 dans la vitesse de durcissement de la pellicule appliquée qui est aussi forte et pratiquement la même que dans une chambre de durcissement. Un autre avantage qui deviendra apparent dans les exemples réside en ce que le procédé selon l'invention permet d'utiliser
25 des durcisseurs du type polyisocyanates ne contenant que des isocyanates aliphatiques ou contenant des proportions prédominantes d'isocyanates aliphatiques alors que cette classe d'isocyanates n'était pas recommandée jusqu'à maintenant pour l'utilisation dans des revêtements durcissables par perméation de vapeurs.

30 D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description ci-après.

 Un avantage unique du procédé selon l'invention réside dans la suppression du gros investissement en capital nécessaire dans les techniques classiques de durcissement par perméation de
35 vapeurs pour la chambre de durcissement. L'appareillage nécessaire pour le procédé selon l'invention comprend un générateur d'amine,

un pistolet classique, facultativement une cabine ou hotte classique pour application de peinture au pistolet et un appareillage classique pour entraînement de l'amine. A l'exception du pistolet et de la cabine de pulvérisation, le reste de l'appareillage est
5 souvent utilisé pour les revêtements classiques durcissables par perméation de vapeurs avec chambre de durcissement. Toutefois, le pistolet et la cabine de pulvérisation sont de type classique et on les trouve normalement à l'intérieur des usines comportant des lignes de revêtement classiques. Il n'est pas nécessaire de modifier
10 la composition des produits de revêtement à l'exception peut être d'un réglage de viscosité pour l'utilisation dans le procédé selon l'invention. Ainsi donc, le procédé selon l'invention peut être facilement adapté à des lignes d'application de peinture au pistolet de type industriel courant. Comme on le verra plus clairement dans
15 la description et les exemples qui suivent, les pièces revêtues peuvent être manipulées facilement dans un court délai après revêtement, par exemple un délai de 5 à 15 min, ce qui signifie qu'on peut tolérer dans l'usine des lignes plus courtes. En outre, comme on le verra dans les exemples, si l'on applique sur des supports
20 revêtus un léger chauffage à circulation d'air, on accélérera l'élimination du solvant des pellicules et on diminuera considérablement les durées de manipulation.

Pour ce qui concerne les compositions de revêtement liquides utilisables dans le procédé selon l'invention, on peut durcir
25 conformément à l'invention pratiquement toute composition de revêtement durcissable par perméation de vapeurs. Les compositions de revêtement classiques du type durcissable par perméation de vapeurs comprennent un polymère ou résine aromatique à fonctions hydroxy, un agent réticulant du type polyisocyanates contenant normalement
30 des proportions importantes d'isocyanates aromatiques, et facultativement un solvant organique volatil. Pour la préparation d'une composition de revêtement ayant une durée de conservation acceptable avant l'emploi et pouvant être utilisée en tant que système en un seul emballage, on préfère une résine contenant des proportions
35 prépondérantes de groupes hydroxy aromatiques. Lorsque la durée de conservation avant emploi ne constitue pas un facteur

- de limitation et/ou lorsqu'on peut accepter des systèmes à deux emballages, on peut utiliser une résine contenant uniquement des groupes hydroxy aliphatiques. Cependant, on trouve fréquemment des mélanges de groupes hydroxy aromatiques et aliphatiques dans les
- 5 résines et polymères de l'industrie du revêtement. Comme on préfère les systèmes stables en un seul emballage, la plus grande partie de la description qui suit se réfèrera à des résines à fonctions hydroxy aromatiques mais naturellement on comprendra qu'on peut également utiliser des résines à fonctions hydroxy aliphatiques.
- 10 Pour ce qui concerne le polymère ou résine aromatique contenant des groupes hydroxy, le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 409 579 décrit une composition de liant consistant en une résine phénol-aldéhyde (y compris un résole, une novolaque ou un résitole), de préférence une résine d'éther benzylique ou de polyéther-phénol,
- 15 un polyisocyanate liquide et un durcisseur consistant en une amine tertiaire (qui peut être à l'état de vapeurs) en dispersion dans un solvant organique. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 676 392 décrit une composition de résine dans un solvant organique, à base d'un polyéther-phénol ou d'une résine phénolique (résole) à groupes
- 20 terminaux méthylols, un polyisocyanate liquide et un agent réticulant basique. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 429 848 décrit une composition analogue à celle du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 409 579, à laquelle on a ajouté un silane.
- Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 789 044 concerne
- 25 une composition durcissable composée d'une résine de polyépoxyde bloquée par de l'acide hydroxybenzoïque, un polyisocyanate et une amine tertiaire qui peut être à l'état gazeux. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 822 226 décrit une composition durcissable composée d'un phénol qui a réagi avec une substance insaturée
- 30 choisie parmi les acides gras insaturés, des huiles insaturées, des esters d'acides gras insaturés, des homopolymères du butadiène, des copolymères du butadiène, des alcools et des acides ; un polyisocyanate ; et une amine tertiaire qui peut être à l'état gazeux. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 836 491 décrit une composition
- 35 durcissable composée d'un polymère à fonctions hydroxy (par exemple un polyester, un polymère acrylique, un polyéther, etc.) bloqué par

de l'acide hydroxybenzoïque, un polyisocyanate et une amine tertiaire qui peut être à l'état gazeux. Le brevet britannique n° 1 369 351 concerne une composition résineuse durcissable par exposition à des vapeurs d'amine ou par contact avec une amine liquide : la composition comprend un polyisocyanate et un composé hydroxylé ou époxydé qui a été bloqué par un acide diphénolique. Dans le brevet britannique n° 1 351 881, on modifie une résine polyhydroxylée, polyépoxydée ou polycarboxylique par le produit de réaction d'un phénol et d'un aldéhyde : la résine modifiée contient des groupes hydroxy phénoliques libres qu'on peut ensuite faire réagir avec un polyisocyanate en présence d'une amine tertiaire liquide ou gazeuse afin de provoquer la réticulation et le durcissement de la composition. Une grande partie des enseignements des publications ci-dessus fait l'objet d'une discussion dans un article intitulé "Vapor Permeation Curing", FATIPEC Congress, 11, 1972, pages 335 à 342.

Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2 967 117, on décrit un revêtement composé d'un polyhydroxypolyester et d'un polyisocyanate qu'on durcit en présence d'une amine tertiaire gazeuse. Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 267 239, on propose de faire réagir l'acide p-hydroxybenzoïque avec une résine alkyde et de durcir le produit par un isocyanate, facultativement avec un catalyseur consistant en une amine tertiaire à l'état de vapeurs. Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 298 658, on propose une résine alkyde modifiée par du 2,6-diméthylol-p-crésol et qu'on durcit par un isocyanate, facultativement avec des vapeurs d'amine tertiaire.

Des polymères aromatiques à fonctions hydroxy plus récents et préférés à présent sont décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 4 343 839, 4 365 039 et 4 374 167, dans lesquels on décrit des revêtements à base de résines de polyesters spécialement conçus pour des supports flexibles et qui comprennent un produit de condensation aromatique à fonctions hydroxy, un agent réticulant du type polyisocyanate, un solvant organique volatil et un agent spécial de résistance au graissage : un composé organique physiquement incompatible dans la composition de revêtement et ayant une longueur de chaîne effective d'au moins 12 atomes de carbone environ.

Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 374 181, on décrit des revêtements spécialement conçus pour les pièces d'uréthane moulées par moulage réactif par injection (RIM) et qui sont composés d'un produit de condensation aromatique à fonctions hydroxy

5 comprenant un acide aliphatique dibasique linéaire, un glycol aliphatique linéaire, et une combinaison d'un glycol aliphatique linéaire et d'un acide aromatique dicarboxylique, et un agent bloquant phénolique, avec contrôle étroit du poids moléculaire et du poids équivalent. La composition de revêtement comprend en outre un

10 agent réticulant du type polyisocyanate et un solvant organique volatil. Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 331 782, on décrit un adduct acide hydroxybenzoïque-époxyde pour le blocage des résines de polyesters, qui convient de manière idéale pour les compositions de revêtement durcissables par perméation de vapeurs.

15 Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 343 924, on propose un produit de condensation stabilisé à fonctions hydroxy d'un produit de réaction phénol-aldéhyde portant plusieurs groupes méthylol et phénol, et d'un polyol, d'un acide polycarboxylique ou d'un polyépoxyde : on fait réagir le produit de condensation avec un

20 agent de transméthylolation sélectif pour convertir pratiquement totalement les groupes méthylol résiduels en groupes hydrogène non actifs. Le produit de condensation stabilisé à fonctions phénols est combiné avec un agent réticulant du type polyisocyanate et un solvant organique pour le durcissement par perméation de vapeurs.

25 Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 366 193, on décrit l'utilisation d'un composé aromatique à fonctions hydroxy comprenant du 1,2-dihydroxybenzène substitué ou non ou des dérivés de ces composés pour des revêtements durcissables par perméation de vapeurs.

30 Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 368 222, on décrit l'avantage unique obtenu en utilisant des revêtements durcissables par perméation de vapeurs pour des supports à surface poreuse consistant en matières à mouler renforcées par des fibres (par exemple du SMC) lorsqu'on désire réduire au minimum les imperfections de surface du revêtement durci. Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique

35 n° 4 396 647, on décrit l'utilisation du 2,3',4-trihydroxydiphényle dans le durcissement par perméation de vapeurs.

On notera qu'on peut utiliser d'autres polymères et résines aromatiques à fonctions hydroxy pour former les compositions de revêtement durcissables par perméation de vapeurs utilisées dans le procédé selon l'invention. Du moment que le polyol est durcissable par un agent réticulant du type polyisocyanate en présence de vapeurs d'une amine tertiaire et qu'il est pulvérisable (c'est-à-dire suffisamment liquide tel quel ou après chauffage ou après dispersion dans un solvant), un tel polyol convient à l'utilisation dans l'invention.

Les agents réticulants du type polyisocyanates réticulent avec les groupes hydroxy aromatiques du polymère obtenu, bloqué par un adduct, sous l'influence des vapeurs d'amine tertiaire avec formation de chaînons uréthane et durcissement du revêtement. Si l'on veut parvenir à une durée de conservation raisonnable avant emploi et à la réaction rapide voulue en présence des vapeurs de l'amine tertiaire servant de catalyseur à température ambiante, il est préférable d'utiliser des isocyanates aromatiques. Pour les revêtements de haute qualité, on peut réduire au minimum la coloration initiale propre et les colorations parasitaires dues à la lumière solaire en introduisant au moins une proportion modérée d'un isocyanate aliphatique dans l'agent réticulant. Naturellement, pour éviter les vapeurs toxiques des isocyanates monomères, on utilise des isocyanates polymères. On peut en outre utiliser dans l'invention des compositions d'isocyanates modifiées par des alcools ou ayant subi d'autres modifications. Les polyisocyanates contiendront de préférence d'environ 2 à 4 groupes isocyanate par molécule pour l'utilisation dans la composition de revêtement selon l'invention. Parmi les polyisocyanates convenant à l'utilisation dans l'invention, on citera par exemple l'hexaméthylènediisocyanate, le 4,4'-toluène-diisocyanate (TDI), le diphenylméthane-diisocyanate (MDI), un polyméthyl-polyphényl-isocyanate (MDI polymère ou PAPI), le m- et le p-phénylène-diisocyanate, le bitolylène-diisocyanate, le triphénylméthane-triisocyanate, le thiophosphate de tris-(4-isocyanatophényle), le cyclohexane-diisocyanate (CHDI), le bis-(isocyanatométhyl)-cyclohexane (H_6XDI), le dicyclohexylméthane-diisocyanate ($H_{12}MDI$), le triméthylhexane-diisocyanate, le diisocyanate

d'acide dimère (DDI), le dicyclohexylméthane-diisocyanate et leurs dérivés diméthylés, le triméthylhexaméthylène-diisocyanate, le lysine-diisocyanate et son ester méthylque, l'isophorone-diisocyanate, le méthylcyclohexane-diisocyanate, le 1,5-naphtalène-diisocyanate, le triphénylméthane-triisocyanate, le xylylène-diisocyanate et leurs dérivés méthylés et hydrogénés, les polyméthylène-polyphényl-isocyanates, le chlorophénylène-2,4-diisocyanate et les composés analogues et leurs mélanges. Les polyisocyanates aromatiques et aliphatiques dimères, trimères, oligomères, polymères (y compris leurs dérivés du type biurets et du type isocyanurates) et les prépolymères à fonctions isocyanates se trouvent fréquemment dans le commerce dans des emballages d'origine et ces emballages conviennent à l'utilisation dans l'invention.

De préférence, le rapport entre les équivalents de groupes hydroxy aromatiques du composé à fonctions phénol et les équivalents de groupes isocyanates du polyisocyanate servant d'agent réticulant sera supérieur à 1:1 environ et peut aller jusqu'à 1:2 environ. L'application particulière prévue pour la composition de revêtement fixe fréquemment ce rapport ou indice d'isocyanate. Aux fortes densités de réticulation ou aux fortes proportions d'équivalents de groupes isocyanates, on produit des pellicules plus dures mais relativement peu flexibles ; aux faibles densités de réticulation ou aux faibles proportions d'équivalents d'isocyanates, la flexibilité des pellicules augmente. Un spécialiste en la matière sera capable de parvenir à la propriété optimale particulière ou à la combinaison de propriétés optimale particulière.

Le solvant ou véhicule de la composition de revêtement est un mélange de solvants organiques volatils contenant de préférence des cétones et des esters et qui sert à abaisser la viscosité de la composition. Certains solvants aromatiques peuvent être nécessaires et constituent couramment une partie des matières volatiles contenues dans les polymères d'isocyanates du commerce. Pour la résine de polyol, les solvants qui conviennent sont par exemple la méthyléthylcétone, l'acétone, la méthylisobutylcétone, l'acétate de l'éther monoéthylque de l'éthylène-glycol (qu'on trouve dans le commerce sous la marque acétate de Cellosolve) et les solvants

analogues. Certains solvants peuvent être trop volatils et, dans ce cas, on peut préférer des mélanges. Pour le polyisocyanate, les solvants classiques qu'on trouve dans le commerce sont entre autres le toluène, le xylène, l'acétate de Cellosolve et les solvants analogues. Ces solvants aromatiques sont tout à fait compatibles avec les solvants préférés du type cétones et esters pour la résine de polyester lorsqu'on mélange les deux emballages dans le récipient. Habituellement, on ajoute des solvants en quantité suffisante pour abaisser la teneur en matières solides non volatiles de la composition de revêtement à un niveau d'environ 50 à 80 % en poids, ce qui permet d'atteindre la viscosité convenant pour l'application pratique par pulvérisation, selon la pigmentation. On notera que la teneur réelle en matières solides non volatiles de la composition de revêtement peut être accrue par introduction d'un plastifiant relativement peu volatil ou non volatil (à haut point d'ébullition) du type ester qui, pour la plus grande partie, reste dans la pellicule durcie. Parmi ces esters plastifiants qui conviennent, on citera par exemple le phtalate de dibutyle, le phtalate de di-(2-éthylhexyle) (DOP) et les plastifiants analogues. La proportion de l'ester plastifiant ne doit pas dépasser environ 5 à 10 % en poids, sinon il pourrait se produire une perte de la résistance au graissage.

On notera que des compléments de solvant peuvent souvent être nécessaires pour parvenir à la viscosité appropriée à la pulvérisation de la composition de revêtement selon l'invention. La viscosité précise exigée pour la composition de revêtement est le plus souvent fixée par la nature de l'appareillage particulier de pulvérisation qu'on utilise, mais l'application sur des pièces en position verticale par exemple peut amener à modifier les exigences de viscosité de la composition de revêtement afin d'empêcher des coulures et des gouttages de cette dernière. Pour l'application de la composition de revêtement sur des pièces sur lesquelles on doit procéder à une nouvelle pulvérisation, on peut régler facilement la teneur en solvant de manière que la composition de revêtement puisse être conservée plus longtemps après ouverture du récipient.

Pour ce qui concerne les exigences auxquelles la composition de revêtement doit répondre, on notera que la composition de revêtement, la résine de polyol et l'agent réticulant du type polyisocyanate ont une durée de conservation minimale avant emploi d'au moins 4 h en récipient ouvert, cette durée de conservation avant emploi dépassant en général 8 h et pouvant aller jusqu'à 18 h et au-dessus. Ces longues durées de conservation avant emploi signifient donc qu'en général il n'est pas nécessaire de regarnir le récipient à l'usine au cours de la durée de travail des équipes. En outre, la durée de conservation avant emploi de la composition de revêtement en récipient fermé dépasse en général un mois. Après conservation de la composition de revêtement, on peut la diluer à la viscosité voulue pour l'application à l'aide d'un solvant approprié et la composition contient alors toutes les excellentes caractéristiques qu'elle possédait à l'origine.

Parmi les autres composants qu'on peut avantageusement introduire dans la composition de revêtement selon l'invention, on citera des pigments colorés, des plastifiants, des agents nivelants, des agents nivelant l'écoulement et une grande variété d'additifs classiques pour peintures.

On ajoutera qu'une composition de revêtement (comprenant par exemple un polyol, un réticulant du type polyisocyanate et un solvant facultatif) convient à l'utilisation dans l'invention si elle peut être transportée dans des conduits jusqu'au gicleur de pulvérisation puis atomisée. Pour les buts de l'invention, une composition de revêtement liquide est une composition de revêtement liquide à température ambiante ou qui peut être liquéfiée par chauffage pour la pulvérisation ou qui peut être liquéfiée par dispersion dans un solvant pour la pulvérisation. Dans la présente invention, on peut liquéfier la composition de revêtement par un moyen quelconque afin de la rendre propre à la pulvérisation par atomisation et à condition de respecter la chimie du durcissement par perméation de vapeurs.

L'amine qui, à l'état de vapeurs, sert de catalyseur, est une amine tertiaire, y compris par exemple une amine tertiaire portant des substituants tels que des substituants alkyle, alcanol, aryle,

des substituants cycloaliphatiques et leurs mélanges. En outre, des amines tertiaires hétérocycliques peuvent également convenir dans l'invention. Comme exemples typiques d'amines tertiaires, on citera la triéthylamine, la diméthyléthylamine, la triméthylamine, la tributylamine, la diméthylbenzylamine, la diméthycyclohexylamine, la diméthyléthanolamine, la diéthyléthanolamine, la triéthanolamine, la pyridine, la 4-phénylpropylpyridine, la 2,4,6-collidine, la quinoléine, l'isoquinoléine, la N-éthylmorpholine, la triéthylènediamine et les amines analogues et leurs mélanges. En outre, on peut envisager d'utiliser des oxydes d'amines et des dérivés d'ammonium quaternaires à condition qu'ils soient capables de fournir de telles amines en phase vapeur. Des milliers de catalyseurs du commerce consistant en amines tertiaires sont capables de donner de bons résultats dans le procédé selon l'invention. On notera que l'activité catalytique des amines tertiaires peut être accrue par addition de sels complexes à la composition de revêtement, comme indiqué dans le bulletin "The Activation of IPDI by Various Accelerator Systems", Veba-Chemie AG, Gelsenkirchen-Buer, RFA. Ainsi, dans un mode de réalisation particulier de l'invention, on peut ajouter des sels ferriques, manganiques et d'aluminium à la composition de revêtement liquide.

Quoique la proportion des vapeurs de l'amine servant de catalyseur puisse aller jusqu'à 6 % ou plus, des proportions inférieures à 1 % suffisent couramment et par exemple des proportions d'environ 0,25 à 1 %. On notera que les fortes proportions d'amine servant de catalyseur ne sont pas recommandées lorsqu'il y a de l'air ou des sources d'oxygène moléculaire, car il pourrait en résulter des mélanges explosifs. L'amine tertiaire servant de catalyseur est à l'état de vapeur dans un gaz véhicule qui peut être inerte comme l'azote ou l'anhydride carbonique ou peut consister en air ou en mélange de ces gaz. On notera que selon la nature du gaz véhicule et de l'amine tertiaire particulière utilisée comme catalyseur, il faut maintenir certaines températures et pressions minimales du courant de gaz d'atomisation pour s'assurer que l'amine reste à l'état de vapeur et ne se condense pas dans les conduits. Toutefois, le maintien de l'amine tertiaire servant de catalyseur

en phase vapeur reste dans les limites de l'expérience courante du spécialiste.

Pour ce qui concerne l'appareillage nécessaire pour produire les vapeurs d'amine et envoyer les vapeurs d'amine dans le gaz véhicule, on trouve dans le commerce des générateurs de vapeurs d'amine de types variés qu'on utilise le plus souvent dans l'industrie de la fonderie par le procédé à la caisse froide. Parmi les divers types de générateurs d'amines en usage courant, on citera le type à injecteur de liquide et le type à vaporiseur. Le générateur d'amine du type à injecteur refoule l'amine liquide dans un courant de gaz véhicule en déplacement rapide, soit de l'air comprimé, soit un gaz inerte comprimé tel que CO_2 ou N_2 sec. Le courant de gaz véhicule en turbulence provoque l'évaporation de l'amine volatile et transporte les vapeurs au pistolet. L'amine servant de catalyseur est refoulée dans le conduit de gaz véhicule par l'un ou l'autre de deux mécanismes. Le premier mécanisme consiste en un piston calibré opérant contre des soupapes de contrôle ou de déviation. La seconde technique se sert d'un réservoir d'amine sous pression qui délivre l'amine pendant une durée déterminée. Dans le générateur d'amine du type à vaporiseur, il y a gazéification de l'amine servant de catalyseur soit par barbotage du gaz véhicule dans un bain profond de l'amine liquide (type barboteur) soit par chauffage (ébullition) de l'amine avant mélange avec le gaz véhicule (type proportionneur). Tous les générateurs du commerce et leurs variantes sont capables de délivrer les vapeurs d'amines rapidement et peuvent être modifiés de manière appropriée pour fournir un volume suffisant, par utilisation habituellement d'un accumulateur qui fournit la capacité d'alimentation nécessaire pour des durées prolongées de demande sur le système générateur d'amine. Naturellement, tous les conduits seront chauffés par des traceurs de vapeur ou par un autre procédé afin d'éviter que les vapeurs d'amine servant de catalyseur ne se condensent dans les conduits. Pour la même raison, les générateurs d'amine et les accumulateurs seront fréquemment chauffés. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 051 886 décrit un générateur représentatif de vapeurs d'amines qu'on utilise dans l'industrie des noyaux de fonderie.

Du générateur ou de l'accumulateur d'amine, le courant de gaz transportant les vapeurs de l'amine tertiaire servant de catalyseur est envoyé, de préférence au travers de conduits chauffés par des traceurs de vapeur ou par un autre moyen, au pistolet. En principe, on peut utiliser conformément à l'invention tous les pistolets classiques ou non permettant de pulvériser une composition de revêtement ou peinture liquide. Les pistolets sont classés habituellement dans deux catégories : les pistolets à atomisation par un gaz et les pistolets à atomisation mécanique (c'est-à-dire sans gaz). Dans le premier cas, le courant de gaz d'atomisation transportant les vapeurs d'amine tertiaire est le gaz qui atomise la composition de revêtement liquide de la manière habituelle au travers du pistolet. Le plus souvent, le courant de gaz d'atomisation sera chauffé à une température suffisante pour que l'amine tertiaire reste en phase vapeur. On peut également chauffer au préalable la composition de revêtement liquide afin de la porter à la viscosité voulue pour la pulvérisation et/ou afin de parvenir à des effets spéciaux.

Dans le cas des techniques d'atomisation mécanique, la production mécanique de la composition de revêtement liquide atomisée est réalisée à l'aide d'un disque rotatif classique, d'une cloche rotative ou d'une autre forme d'atomiseur mécanique. Les brouillards de pulvérisation sortant des pistolets qui travaillent par atomisation mécanique sont sujets à des formations de particules fines et à des gouttages de la composition de revêtement car il manque la force d'un courant de gaz d'atomisation. Par suite, on utilise habituellement un courant de gaz de formation. Ce courant de gaz de formation consiste en une enveloppe de gaz inerte ou d'air typiquement à basse pression et à basse vitesse qui confère une certaine direction à l'écoulement et qui réduit au minimum les pertes par formation de fines à partir du jet de pulvérisation principal. En fait, un tel courant de gaz de formation peut être utilisé également si on le désire dans les pistolets classiques à atomisation par gaz. Une technique de pulvérisation hybride comportant l'utilisation d'air de formation est connue sous le nom de pulvérisation sans air avec air d'apport ("air assisted airless spraying"). Ce

5 système atomise la composition de revêtement par pompage au travers d'un orifice. L'air de formation à basse pression contribue à maintenir le modèle de pulvérisation et améliore l'efficacité de transfert. Parmi les pistolets connus de ce type, on citera les systèmes du commerce Graco AA2000 et AA3000 de la firme Graco, Inc., Minneapolis, Minnesota, Etats-Unis d'Amérique.

10 Souvent, on utilise l'atomisation mécanique conjointement à des techniques de pulvérisation électrostatiques. Le procédé selon l'invention fonctionne avec une parfaite efficacité aussi bien en pulvérisation électrostatique qu'en pulvérisation non électrostatique. Les conditions de pulvérisation électrostatique peuvent être ajoutées aussi bien aux modes de réalisation avec atomisation par gaz selon l'invention qu'aux modes de réalisation avec atomisation mécanique selon l'invention. Lorsque le brouillard d'atomisation
15 de la composition de revêtement est formé mécaniquement ou par la pression de pulvérisation, c'est-à-dire par atomisation sans gaz, les vapeurs de l'amine tertiaire sont contenues dans le courant d'air de formation utilisé conjointement dans ce mode de réalisation. On a constaté avec surprise qu'il y avait un contact intime
20 et un mélange de l'air de formation et du brouillard d'atomisation de la composition de revêtement entre le pistolet de pulvérisation et le support en cours de revêtement, de sorte que le durcissement se produisait rapidement sur le support. Ainsi donc, pour les buts de l'invention, la "production concurrente" du brouillard d'atomisation de la composition de revêtement et du courant de gaz chargé
25 des vapeurs d'amine tertiaire indiquent que la composition de revêtement liquide est en contact intime et mélangée avec les vapeurs d'amine tertiaire avant déposition du brouillard d'atomisation de la composition de revêtement sur le support. Un tel contact et
30 mélange peut se produire concurremment à la production du brouillard d'atomisation de la composition de revêtement liquide, c'est-à-dire dans les techniques d'atomisation par gaz, ou peut se produire après formation du brouillard d'atomisation par utilisation d'un courant de gaz de formation comme décrit ci-dessus. Tant qu'un
35 fin brouillard de particules atomisées entre en contact avec les vapeurs de l'amine tertiaire servant de catalyseur, on reste dans le

cadre de l'invention.

Du fait que l'amine tertiaire servant de catalyseur s'échappe du pistolet, il faut prendre des mesures de précautions en matière de sécurité et de protection de l'environnement, c'est-à-dire que le pistolet pulvérisant les vapeurs d'amine sera placé dans une cabine ou hotte classique à pulvérisation de peinture. Ces cabines à pulvérisation de peinture sont si classiques qu'il n'est nullement nécessaire d'en donner ici une description détaillée. On notera que l'échappement de la cabine de pulvérisation peut être dirigé sur l'atmosphère ou sur un système de lavage classique utilisant couramment un acide tel que l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique, ou encore traité de toute autre manière classique, pour récupération de l'amine.

En raison du contact intime exceptionnel entre les vapeurs d'amine tertiaire provenant du courant de gaz d'atomisation et la composition de revêtement liquide atomisée, on peut appliquer de fortes épaisseurs de la composition de revêtement et parvenir cependant à un durcissement complet. Il s'agit là d'un contraste avec la technologie habituelle de durcissement par perméation de vapeurs utilisant une chambre à durcissement par vapeurs et dans laquelle il faut durcir des pellicules extrêmement minces afin d'assurer une diffusion complète des vapeurs d'amine dans toute l'épaisseur de la pellicule. Or, conformément à l'invention, on peut appliquer correctement et durcir correctement par le procédé de pulvérisation de vapeurs d'amine servant de catalyseur selon l'invention des pellicule d'épaisseurs 250 à 375 μm , ou même plus (en pellicule sèche). On peut laisser la pièce revêtue sécher à l'air à température ambiante intérieure et le durcissement sera rapide. Normalement, il faudra des lignes de production plus courtes dans l'usine parce que le revêtement atteint rapidement l'état hors-toucher. En outre, il n'est nullement nécessaire d'utiliser des fours de cuisson. Toutefois, la vitesse de durcissement peut encore être accélérée si l'on augmente la vitesse d'élimination du solvant de la pellicule appliquée. On peut augmenter cette vitesse d'élimination du solvant en soumettant à un traitement ultérieur qui, dans les conditions les plus simples, fait appel à la chaleur. En d'autres termes, le

revêtement appliqué sur le support par pulvérisation de vapeurs d'amine servant de catalyseur peut être exposé à une chaleur basse à modérée (par exemple environ 50 à 150°C) pendant un court moment (par exemple environ 1 à 5 min). Naturellement, les températures
5 de chauffage plus fortes permettent des durées de traitement plus courtes et inversement. Un tel traitement ou conditionnement à la chaleur est pratiqué dans une durée beaucoup plus courte et des conditions beaucoup plus ménagées (par exemple durée et température) que celles qui sont nécessaires pour le durcissement à la chaleur
10 d'un revêtement isocyanate/polyol, spécialement lorsqu'on n'ajoute pas de catalyseur au cours de ce conditionnement à la chaleur.

Un autre avantage inattendu résultant du contact intime exceptionnel entre les vapeurs de l'amine tertiaire servant de catalyseur et le brouillard d'atomisation de la composition de revêtement
15 liquide réside dans la réticulation apparemment très efficace des groupes hydroxy et isocyanates. On pense qu'il se produit une réticulation beaucoup plus complète avant le point de gélification que même dans le cas où on utilise l'amine à l'état de vapeur dans une chambre de durcissement. Une conséquence de l'efficacité améliorée
20 de la réticulation réside en ce que la composition de revêtement possède des propriétés d'allongement nettement améliorées. Une autre conséquence de l'amélioration de l'efficacité de réticulation réside dans la possibilité de préparer des compositions de revêtement ayant un indice d'isocyanate plus près de l'unité quoique cela n'ait pas
25 été encore prouvé expérimentalement.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée ; dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids sauf mention contraire. D'autre part, toutes les publications citées sont considérées comme expressément incorporées à la présente demande à titre
30 de références.

Exemples

Dans les exemples 1 à 4, le procédé selon l'invention de pulvérisation avec durcissement par perméation de vapeur a été mis
35 en oeuvre avec un pistolet de pulvérisation à siphon DeVilbiss modèle MBC 510-36EX (orifice de 1,778 mm, débit réglé à 10-12 cm³/min,

consommation de gaz : 3,07 l/s sous une pression de 2,1 bar, modèle de pulvérisation en éventail, de la firme DeVilbiss Company, Tolédo, Ohio 43692). L'alimentation en air du pistolet est reliée à un accumulateur maintenu à une température d'environ 38°C. L'accumulateur
5 contient de l'azote transportant 2,7 % de triéthylamine (TEA), catalyseur à l'état de vapeur, sous une pression totale d'environ 4,2 bar.

Le courant d'azote transportant la TEA est produit par un générateur d'amine constitué d'un réservoir de 190 l contenant 114 l de TEA liquide (à 38°C et 1,4 bar). Le réservoir est équipé
10 d'une colonne de 7,62 cm de diamètre garnie (152,5 cm de garnissage dense Koch Sulzer) équipée d'une tuyère de pulvérisation et d'un séparateur de brouillard de type classique. La TEA liquide est pompée au débit d'environ 3,8 l/min à la tuyère de pulvérisation qui pulvérise la TEA liquide de haut en bas sur le garnissage. L'azote
15 barbote au travers de la colonne, jusqu'à une saturation supérieure à 95 % et est envoyé à l'accumulateur.

On a également procédé à des essais comparatifs de pulvérisation dans lesquels la composition de revêtement liquide a été mélangée avec de la triéthylamine à l'état liquide servant de cata-
20 lyseur dans la tête de mélange d'un pistolet à siphon DeVilbiss modèle MBC 510-AV601-FX, avec aiguille de liquide MBC 444 FX (orifice de 1,067 mm, débit réglé à 10-30 cm³/min, consommation d'air : 3,07 l/s sous une pression de 2,1 bar). L'air a été délivré au pistolet sous une pression de 2,1 bar et la triéthylamine servant de catalyseur
25 a été délivrée à 3 % dans la méthyléthylcétone sous une pression de 1,4 bar. Une soupape à bille a permis un contrôle précis de l'entrée de la solution de catalyseur dans la tête de mélange du pistolet. Le mélange de la composition de revêtement liquide et de la solution de catalyseur gélifie si rapidement dans la tête de mélange qu'il faut
30 prendre des précautions extrêmes. Ainsi, on n'a pu pulvériser que deux panneaux à la fois, en faisant suivre d'un balayage immédiat par solvant. On a également ajouté un colorant bleu à la solution de catalyseur afin de vérifier directement à la vue que le catalyseur était délivré au travers de la soupape à bille. Apparemment,
35 les deux pistolets délivrent des quantités égales de composition de revêtement appliquée sur la base de l'aspect visuel de l'éventail

de pulvérisation formé par chaque pistolet. De même, la quantité de solvant dans les deux compositions pulvérisées était à peu près la même. Tous les essais des exemples 1 à 4 ont été effectués sur des tôles d'acier traitées à la Bonderite 37, et toutes les pulvérisations ont été effectuées dans une cabine de laboratoire avec échappement. Au cours de tous les essais de pulvérisation conformément à l'invention, le personnel n'a décelé aucune odeur d'amine à l'extérieur de la hotte de la cabine de pulvérisation.

Dans les exemples 5 à 13, le procédé selon l'invention de pulvérisation avec durcissement par perméation de vapeurs a été mis en oeuvre soit avec un atomiseur rotatif DeVilbiss modèle RAB-500 (brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 708 240, 3 708 241 et 4 060 336) ou un pistolet électrostatique automatique DeVilbiss EAL 100 KV. Les conditions dans lesquelles ces appareillages ont fonctionné sont indiquées dans les exemples. Les vapeurs d'amine contenues dans le gaz véhicule consistant en azote ont été produites par le générateur d'amine portatif de la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 607 248 déposée le 4 mai 1984 au nom de Moy. En bref, l'azote s'écoule au travers d'un premier régulateur de pression qui contrôle la pression du récipient contenant l'amine, et atteint le récipient contenant l'amine, chauffé et isolé. De ce récipient, un courant de N_2 -amine passe dans un second régulateur de pression qui contrôle la pression de délivrance du courant vers les pistolets. Les concentrations en amine et les conditions opératoires des générateurs seront précisées dans les exemples, ainsi que la nature des supports revêtus.

Exemple 1

On prépare la composition de revêtement liquide à partir de 500 parties du polyester aromatique à groupes terminaux hydroxy de l'exemple 1 du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 374 167 (polyol n° 1 002) et 350 parties de l'isocyanate n° 1 004 qui consiste en un mélange à parties égales de l'isocyanate Mondur HC (produit de réaction tétrafonctionnel de l'hexaméthylène-diisocyanate et du toluène-diisocyanate, à 11,5 % de NCO, poids équivalent : 365, à 60 % de matières solides dans le mélange acétate de Cello-solve/xylène, produit de la firme Mobay Chemical Company, Pittsburgh, PA.) et de l'isocyanate Desmodur L-2291A (isocyanate aliphatique

polyfonctionnel du type hexaméthylène-diisocyanate-biuret de la firme Mobay Chemical Company). Le mélange résineux est dilué par des compléments de méthylisobutylcétone, jusqu'à la viscosité de pulvérisation de 20 s à la coupelle Ford n° 4 (cette viscosité est conservée dans les exemples 1 à 4). Cette composition s'est révélée posséder une durée de conservation avant emploi dépassant 48 h en récipient ouvert.

On revêt deux panneaux par le procédé selon l'invention et par le procédé classique à pulvérisation du catalyseur liquide. On laisse les panneaux sécher à température ambiante intérieure, puis on examine les revêtements ; cet examen donne les résultats suivants :

TABLEAU 1

15	Panneau n°	Durée, min		Epaisseur de la pel- licule, microns	Doubles frot- tements avec méthyléthyl- cétone, à 1 h
		hors toucher ¹⁾	hors impression ²⁾		
Pulvérisation de vapeurs du catalyseur					
	1	2	6	12,5	80
20	2	2	5	15	110
Pulvérisation du catalyseur liquide					
	3	4	15	12,5	22
	4	3	12	10	13

- 1) Le revêtement est éliminé par le doigt placé sur le panneau revêtu sous pression légère à modérée
- 2) Empreinte sur le revêtement par le doigt placé sur le panneau sous pression légère à modérée

Les résultats rapportés dans le tableau ci-dessus montrent que le procédé selon l'invention donne un revêtement qui durcit beaucoup plus rapidement que celui obtenu avec le procédé classique par pulvérisation du catalyseur liquide. On peut raccourcir les lignes de revêtement dans les usines parce que les panneaux revêtus peuvent être manipulés plus rapidement après revêtement. En outre, il n'est pas nécessaire de chauffer pour durcir. Au bout de 24 h, tous les revêtements résistent à plus de 500 doubles frottements par la méthyléthylcétone. Ainsi donc, les propriétés finales apparaissent comparables.

Exemple 2

Dans cet exemple, les panneaux revêtus par pulvérisation du catalyseur à l'état de vapeurs sont soumis à un traitement de durcissement complémentaire par léger chauffage provoquant une accélération de l'élimination du solvant des pellicules. On a pulvérisé la composition de revêtement de la revendication 1 (indice d'isocyanate 1,1:1) avec les résultats suivants :

TABLEAU 2

10	Panneau n°	Epaisseur de la pellicule, microns	Chauffage complé- mentaire	Doubles frottements par la méthyléthyl- cétone à 1 h
	1.	12,5	néant	68
	2	12,5	1 min à 66°C	77
	3	12,5	2 min à 66°C	120
15	4	12,5	5 min à 66°C	442

Les conditions du chauffage ultérieur sont tout à fait insuffisantes en temps et en température pour durcir les revêtements mais les résultats obtenus montrent que le degré de durcissement est amélioré par un tel chauffage. On pense que les quantités de solvant éliminées des pellicules sont plus fortes dans le cas du traitement de durcissement complémentaire à la chaleur, d'où l'amélioration des propriétés des pellicules. Ces résultats montrent qu'on peut encore raccourcir les lignes de revêtement en procédant au traitement de durcissement complémentaire à la chaleur. Au bout de 5 min, les propriétés des pellicules sont voisines des propriétés finales. On notera que tous les panneaux sont manipulables après le traitement à la chaleur et que le panneau séché à l'air (sans application de chaleur) est hors impression 5 à 6 min après le revêtement.

Exemple 3

On prépare les compositions de revêtement liquides suivantes :

Composition 1

30	Polyol 1415 ⁽¹⁾	500 parties
	acide adipique	7 mol
35	1,4-butane-diol	6 mol

	triméthylolpropane	2 mol	
	acide diphénolique	2 mol	
	Isocyanate Mondur CB-60 ⁽²⁾		445 parties
	Méthylisobutylcétone		90 parties
5	(1) résine 514 de l'exemple 1 du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 368 222		
	(2) isocyanate aromatique (équivalent de NCO : 10,0 à 11,0) de la firme Mobay Chemical Company		
	<u>Composition 2</u>		
10	Polyol 51400-9A ⁽³⁾		760 parties
	téréphtalate de diméthyle	1 mol	
	1,4-butane-diol	8 mol	
	acide azélaïque	6 mol	
	acide diphénolique	2 mol	
15	Isocyanate 1 004		350 parties
	Méthylisobutylcétone		180 parties
	(3) résine 120 de l'exemple 1 du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 374 181, le téréphtalate de diméthyle remplaçant l'acide téréphtalique.		
20	<u>Composition 3</u>		
	Polyol 51400-12 ⁽⁴⁾		760 parties
	méthacrylate de 2-hydroxyéthyle	2 mol	
	styrène	2 mol	
25	acrylate de butyle	4 mol	
	acrylate de 2-éthylhexyle	2 mol	
	méthacrylate de butyle	4 mol	
	acide diphénolique	2 mol	
	Isocyanate 1 004		350 parties
30	Méthylisobutylcétone		200 parties
	(4) l'acide diphénolique est mis à réagir au second stade après réaction de tous les autres composants au premier stade.		
	<u>Composition 4</u>		
35	Polyol 51400-12		760 parties

Isocyanate KL5-2444⁽⁵⁾ 231 parties
 Méthylisobutylcétone 150 parties

(5) 1'isocyanate KL5-2444 est un isocyanate aliphatique dérivé de
 1'hexaméthylène-diisocyanate (teneur en NCO : 20 %, 90 % de
 5 matières solides dans 1'acétate de Cellosolve, poids équivalent :
 210) de la firme Mobay Chemical Company.

Toutes ces compositions ont été appliquées d'une part
 par le procédé selon 1'invention par pulvérisation de catalyseur en
 vapeurs et par le procédé de pulvérisation de catalyseur liquide
 10 avec les résultats suivants :

TABLEAU 3

Compo- sition n°	Epaisseur de la pellicule, microns	Hors- toucher min	Hors impression, min	Doubles frottements par méthyléthylcétone		
				1 h	24 h	
15	Pulvérisation du catalyseur à l'état de vapeurs					
	1	12,5	9	15	500+	1 000
	2	12,5	10	27	150	500
	3	10,0	4	6	10	55
	4	10,0	20	70	6	175
20	Pulvérisation du catalyseur liquide					
	1	12,5	10	15	285	1 000
	2	10,0	12	30	12	500
	3	10,0	5	12	25	55
	4	10,0	25	90	3	40

25 Les résultats rapportés dans le tableau ci-dessus suggèrent
 plusieurs observations importantes. En général, les revêtements sont
 hors-toucher et hors-impression dans des durées plus courtes lorsqu'ils
 ont été appliqués conformément à 1'invention, sauf pour la composi-
 tion 3 (les résultats obtenus avec cette composition ne sont pas
 30 cohérents avec ceux de tous les autres essais). En général également,
 la résistance aux frottements par la méthyléthylcétone est plus
 grande au bout de 1 h lorsque le revêtement a été appliqué confor-
 mément à 1'invention.

Toutefois, les résultats les plus remarquables sont ceux
 35 obtenus avec la composition 4 dont 1'agent réticulant consiste uni-
 quement en un isocyanate aliphatique. Les conceptions générales en

matière de durcissement par perméation de vapeurs sont que les isocyanates aliphatiques ne durcissent pas complètement en présence de vapeurs d'amine tertiaires servant de catalyseur ou bien durcissent si lentement qu'ils sont inacceptables. Or, lorsqu'on opère
5 conformément à l'invention, on parvient à un durcissement remarquable comme le montrent les 175 frottements par la méthyléthylcétone 24 h après l'application. Pour la première fois, l'utilisation d'agents réticulants uniquement aliphatiques ou consistant en proportions prépondérantes en polyisocyanates aliphatiques apparaît
10 praticable avec les revêtements durcis par perméation de vapeurs. Il y a donc des différences considérables entre le traitement par des vapeurs d'amine et le traitement par une amine liquide.

Exemple 4

Afin de mettre en évidence la possibilité d'appliquer
15 des revêtements très épais par le procédé selon l'invention, on dilue le polyester-polyol de l'exemple 1 (dilué à 70 % de matières solides par la méthylisobutylcétone et non par l'acétate de Cello-solve) et l'isocyanate 1 004, agent réticulant, par la méthylisobutylcétone, à la viscosité voulue pour la pulvérisation. Le premier
20 panneau est pulvérisé à une épaisseur de pellicule sèche de 200 μ m et le second à une épaisseur de pellicule sèche de 375 μ m. Les deux panneaux sont hors-toucher en 3 min et hors-impression en 5 min (au cours de cet essai, la salle était ouverte sur l'extérieur et le temps était sec et chaud. Le climat plus chaud peut avoir conduit
25 à des durées de séchage plus courtes comparativement à celles observées avec les pellicules plus minces des autres exemples).

Chacune des pellicules a été considérée comme non collante et manipulable en 20 à 30 min. 72 h après l'application, toutes les pellicules sont parfaitement durcies et fixées solidement sur le
30 support. Ainsi donc, la formation intense attendue d'une peau sur les pellicules appliquées n'empêche pas le durcissement sur toute l'épaisseur de la pellicule ni l'élimination du solvant de la pellicule. Le fait que des pellicules aussi épaisses puissent être durcies totalement par perméation de vapeurs constitue un autre
35 résultat unique de la présente invention.

Exemple 5

On prépare les compositions de revêtement liquides suivantes :

	<u>Composition 112-2G</u>	<u>Parties</u>	<u>Grammes</u>
5	Polyol base 112-2		637,0
	Polyol 51400-5 ⁽¹⁾	375,0	
	Polyol 1002 ⁽²⁾	125,0	
	Acétate de Cellosolve	180,0	
	Additif MPA-60X ⁽³⁾	16,0	
10	Additif Anti-Terra U ⁽⁴⁾	1,0	
	Pigment noir Raven Black 1255 ⁽⁵⁾	27,0	
	Pigment Baramite XF ⁽⁶⁾	644,0	
	Méthylisobutylcétone	34,0	
15	Isocyanate Mondur CB-60 ⁽⁷⁾		154,0
	Acétate de Cellosolve		90,0
	(1) Polymère de l'acide isophtalique (6,67 %) ; du 1,4-butanediol (28,97 %) ; de l'acide azélaïque (41,35 %) ; de l'acide diphénolique (23,01 %)		
20	(2) cf exemple 1		
	(3) Additif conférant des propriétés rhéologiques thixotropiques, à 40 % de matières solides non volatiles (dans le xylène), densité 0,872 g/cm ³ , volume apparent 1,16 l/kg de la firme NL Chemicals/NL Industries, Inc., Hightstown, New Jersey 08520		
25	(4) Agent mouillant pour pigments de composition inconnue, empêchant la sédimentation des pigments, de la firme Byk Mallinkrodt, Inc.		
	(5) Noir de carbone de la firme Columbian Chemical Company, filiale de la Cities Chemical Company, Tulsa, Oklahoma.		
	(6) Barytine, diamètre de particule moyen 2,5 µm, de la firme Thompson, Weinman and Company, Cartersville, Georgie 30120		
30	(7) cf exemple 3		
	<u>Composition 150-1</u>	<u>kg</u>	<u>litre</u>
	<u>Partie A</u>		
	Polyol 1002	25,8	24,0

	Jaune de chrome X-3356 ⁽¹⁾	53,1	10,0
	Phthalo Blue BT-479-D ⁽²⁾	3,18	2,37
	Bioxyde de titane RCL-6 ⁽³⁾	3,62	0,95
	Acétate de Cellosolve	25,0	25,8
5	Agent tensioactif FC-430 ⁽⁴⁾	0,90	1,06
	<u>Broyage (broyeur à galets jusqu'à 7 + Hegman)</u>		
	Polyol 1002	116,0	106,0
	Polyol 4301-51 ⁽⁵⁾	17,3	16,2
	<u>Partie B</u>		
10	Isocyanate 41400-E-O ⁽⁶⁾	53,1	46,1
	Isocyanate 51400-D-O ⁽⁷⁾	53,1	46,2
	Glycol ether PM acetate ⁽⁸⁾	19,1	20
	Acétate de Cellosolve	31,3	32,4
15	Méthacrylate de dicyclo-pentényloxyéthyle ⁽⁹⁾	21,8	20,6
	Méthyléthylcétone	12,7	15,8
	Cyclohexanone	12,7	13,5
	(1) Le jaune de chrome X-3356 est un pigment jaune moyen, Color Index n° 77600, Y-34 du Color index, de la firme Ciba-Geigy		
20	(2) Pigment de phtalocyanine de cuivre, color Index n° 74160, pigment bleu n° 15:2 du color index, de la firme E.I. DuPont de Nemours and Co.		
	(3) Type bioxyde de titane pigmentaire de la firme SCM Corporation, Baltimore, Md.		
25	(4) Agent tensioactif non ionique du type fluorocarboné de la firme Minnesota Mining and Manufacturing Co., St. Paul, Minn., utilisé à la concentration de 25 % dans la méthyléthylcétone		
30	(5) Polymère de l'acide isophtalique (10,65 %), de l'acide adipique (18,74 %), du produit du commerce Cardura E (ester glycidique de l'acide du commerce Versatic 911 qui est un mélange d'acides aliphatiques principalement tertiaires en C ₉ -C ₁₁ de la firme Shell Chemical Co., 14,62 %), du glycol néopentylique (13,36 % de l'acide diphénoïque (18,36 %) du propylèneglycol (5,37 %) et des acides gras de ricin (18,91 %)		

(6) Mélange de l'isocyanate Mondur HC de l'exemple 1 (63,5 %) et de l'isocyanate Desmodur N-3390 (identique à l'isocyanate KL5-2444 de l'exemple 3 sauf que le solvant est l'acétate de butyle, 36,5 %)

5 (7) Mélange de l'isocyanate Mondur HC (83,9 %) et de l'isocyanate Desmodur N-3390 (16,1 %)

(8) Acétate de l'éther propylméthylique du glycol

(9) Méthacrylate de dicyclopentényloxyéthyle de marque QM-657 de la firme Rohm and Haas Company, Philadelphie, Pa.

10 On a revêtu des panneaux traité à la Bondérite 1000 à l'aide du pistolet électrostatique RAB-500 en utilisant le courant de gaz N₂/amine tertiaire comme gaz de formation. Pour ces essais, on a établi les conditions suivantes :

	Condition	Essai 1	Essai 31	Essai 3
	Composition n°	112-2G	112-2G	150-1
15	Viscosité de la composition, s ⁽¹⁾	31 s ⁽²⁾	16 s	31 s
	Type de catalyseur ⁽³⁾	TEA	TEA	TEA
	Quantité de catalyseur, % en volume	0,84 %	0,50 %	0,45 %
20	Pression du gaz de formation, bar	2,1	1,05	1,4
	Vitesse de la cloche, tr/min	-	35.000	27.000

(1) Viscosité à la coupelle Ford n° 4 dans l'exemple 5

25 (2) dilué dans l'acétate de Cellosolve

(3) Triéthylamine (TEA)

30 L'essai 1 est un essai initial servant à établir la réponse de durcissement dans les conditions de pulvérisation électrostatique avec l'amine tertiaire servant de catalyseur dans le gaz de formation qui élimine les particules fines et confère un certain moment à la composition de revêtement liquide atomisée par rotation. Les panneaux exposés à l'air après l'application par pulvérisation électrostatique sont hors toucher en 3 à 4 min. Les panneaux soumis à un chauffage pour durcissement complémentaire et élimination du solvant de la
35 pellicule résistent à plus de 100 frottements par la méthyléthylcétone

après refroidissement, après 5 min de chauffage à 82°C. Il y a un aspect de "peau d'orange" qui indique qu'un meilleur écoulement est nécessaire. La composition de l'essai 31 s'écoule bien et résiste à plus de 100 frottements par la méthyléthylcétone après un chauffage de durcissement complémentaire de 5 min à 82°C. On observe un bon écoulement et un bon pouvoir couvrant quoique des problèmes de four ont retardé les résultats de réponse de durcissement dans l'essai 3.

Exemple 6

On a pulvérisé la composition 112-2G (viscosité 22 s à la coupelle Ford n° 4) par pulvérisation électrostatique sur des panneaux traités à la Bondérite 1000 à l'aide du pistolet électrostatique RAB-500 (vitesse de la cloche 27.000 tr/min). On a utilisé comme catalyseur la diméthyléthanolamine (DMEOLA) dans l'azote (à 0,5 % en volume), dans le gaz de formation du pistolet (à 1,05 bar). Un chauffage pour durcissement complémentaire pendant 5 min à 82°C a donné un revêtement résistant à plus de 100 frottements à la méthyléthylcétone au bout de 20 min. Ici encore, l'efficacité du procédé selon l'invention est mise en évidence.

Exemple 7

On a appliqué la composition 150-1 (viscosité 32 s à la coupelle Ford n° 4) sur des panneaux traités à la Bondérite 1000, des panneaux SMC (panneaux composites moulés en feuilles portant une couche d'apprêt conductrice et durcie par perméation de vapeurs, et sablés), et des panneaux RIM (panneaux moulés par moulage réactif par injection portant une couche d'apprêt conductrice et durcie par perméation de vapeurs, et sablés). Le pistolet électrostatique RAB-500 (vitesse de la cloche 27.000 tr/min) a été utilisé avec 0,7 % en volume de DMEOLA dans l'azote (gaz de formation à 1,05 bar).

Tous les panneaux revêtus ont été exposés à l'air pendant 5 min après revêtement puis soumis à un chauffage de durcissement complémentaire de 5 min à 82°C. Tous les revêtements ont une très bonne résistance initiale au graissage. La compatibilité entre revêtements sur les panneaux SMC et RIM a été jugée également très bonne. On notera que d'autres essais effectués sur des panneaux traités à la Bondérite 1000 à 1,1 % en volume et 0,9 % en volume de

DMEOLA servant de catalyseur ont fait apparaître une contamination des panneaux probablement due à la condensation du catalyseur. A 0,7 % en volume, il n'y a pas de contamination.

Exemple 8

- 5 On prépare la composition de couche d'apprêt conductrice suivante :

	<u>Composition 52-2</u>	<u>parties</u>	<u>grammes</u>
	Polyol base 52		275,1
	Polyol 51400-9 ⁽¹⁾	565,0	
10	Polyol 4301-16 ⁽²⁾	83,9	
	Méthylisobutylcétone	250,0	
	Acétate de Cellosolve	60,0	
	Vinylite AYAA ⁽³⁾	96,8	
	Anti-Terra U ⁽⁴⁾	0,8	
15	MPA-60X ⁽⁴⁾	29,0	
	Raven Black 1255 ⁽⁴⁾	73,0	
	Lonza KS-15 ⁽⁵⁾	162,1	
	Barytine n° 1	928,3	
	Isocyanate 51400-D-0 ⁽⁴⁾		35,9
20	Méthylisobutylcétone/acétate de Cellosolve (2:1)		45,0
	(1) cf exemple 3		
	(2) Polymère du triméthylolpropane (7,07 %), de l'acide isophtalique (8,75 %), de l'acide adipique (15,40 %), du glycolnéopentylique (11,52 %), du Cardura E (cf exemple 5, 13,17 %), et de l'acide diphénolique (37,64 %)		
25	(3) Résine d'acétate de polyvinyle, densité 1,18, point de ramollissement 97°C, poids moléculaire 83.000, résistance à la traction 10 400 kPa, indice de réfraction $n_{D, 20^{\circ}C} = 1,4665$ de la firme Union Carbide Corporation, Danbury, Conn.		
30	(4) cf exemple 5		
	(5) Graphite Lonza KS-15, diamètre de particule moyen 0,8 de la firme Lonza Inc., Fair Lawn, New Jersey.		

- 35 Le produit en question conducteur pour couche d'apprêt (22 à 25 s à la coupelle Ford n° 4) a été appliqué sur des panneaux

traités à la Bondérite 1000 à l'aide du pistolet électrostatique RAB-500 (vitesse de la cloche 30 000 tr/min) avec un gaz de formation à 1,05 bar contenant 0,7 % en volume de DMEOLA dans l'azote. Un chauffage de durcissement complémentaire de 5 min à 82°C a donné un revêtement résistant à plus de 100 frottements à la méthyléthylcétone 10 à 15 min après l'application.

Exemple 9

On a appliqué la composition 150-1 (viscosité 26 s à la coupelle Ford n° 4) sur des panneaux traités à la Bondérite 1000 et des panneaux RIM (préparés comme décrits dans l'exemple 7) à l'aide du pistolet électrostatique EAL 100 KV à l'aide de TEA ou de DMEOLA dans l'azote en tant que gaz d'atomisation des compositions dans le pistolet. On a établi les conditions suivantes :

Condition	Essai 28	Essai 25	Essai 26
Type du catalyseur	TEA	DMEOLA	DMEOLA
Quantité de catalyseur, % en volume	0,7	0,7	0,7
Pression du gaz d'atomisation, bar	4,2	4,2	4,2
Support	Bondérite	Bondérite	RIM

Tous les panneaux ont été soumis à un chauffage de durcissement complémentaire de 5 min à 82°C après un passage de 5 min à l'air à température ambiante. Tous les panneaux résistent à plus de 100 frottements par la méthyléthylcétone au bout de 10 à 15 min et les panneaux des essais 25 et 26 ont une très bonne résistance initiale au graissage.

Exemple 10

On a appliqué la composition 112-2G sur des panneaux traités à la Bondérite 1000 à l'aide du pistolet électrostatique EAL 100 KV dans les conditions suivantes :

Condition	Essai 18	Essai 23
Viscosité de la composition, s	22-24	16-18
Type de catalyseur	DMEOLA	DMEOLA
Quantité de catalyseur, % en volume	0,5	0,45
Pression du gaz d'atomisation, bar	2,1	4,16

On a soumis à un chauffage de durcissement complémentaire de 5 min à 82°C. Les panneaux de l'essai 18 ont été pulvérisés deux fois et ont résisté à plus de 100 frottements à la méthyléthylcétone après le chauffage de durcissement complémentaire. Toutefois, l'écoulement est meilleur dans l'essai 23 dans lequel la pression du gaz d'atomisation est plus forte.

Exemple 11

On a appliqué la composition conductrice de couche d'apprêt n° 52-2 (viscosité 16 à 18 s à la coupelle Ford n° 4) sur des panneaux traités à la Bondérite 1000 à l'aide du pistolet électrostatique EAL 100 KV.

Pour l'atomisation de la composition de couche d'apprêt on a utilisé la DMEOLA comme catalyseur (à 0,45 % en volume) dans l'azote à la pression de 4,16 bar. On a soumis les panneaux à un chauffage de durcissement complémentaire de 5 min à 82°C. La composition de couche d'apprêt s'écoule très bien et donne une bonne réponse de durcissement. La composition durcie résiste à plus de 100 frottements à la méthyléthylcétone 10 à 15 min après l'application.

Exemple 12

On a effectué un essai comparatif à l'aide du pistolet électrostatique RAB-500 et de la composition 112-2G (viscosité 16 s à la coupelle Ford n° 4). On a ajouté de la TEA liquide en tant que catalyseur à 0,5 % en volume à la partie A et on a introduit dans le pistolet par un orifice, la partie B étant introduite dans le pistolet dans l'autre orifice d'alimentation en peinture. L'air de formation à la pression de 1,05 bar ne contenait pas de catalyseur. La vitesse de la cloche était de 35 000 tr/min.

Le revêtement présente de bonnes caractéristiques d'écoulement mais une mauvaise réponse de durcissement. On constate également des hétérogénéités du revêtement sur le panneau.

Exemple 13

On prépare la composition pour couche d'apprêt noire suivante :

	<u>Base polyol</u>	<u>Poids, kg</u>
	Polyol 51400-5 ⁽¹⁾	315,00
	Ethylacétate de l'éther éthylique du glycol	191,48
	Méthylisobutylcétone	236,12
5	Additif anti-Terra U ⁽¹⁾	0,45
	Pigment Raven Black 1255 ⁽¹⁾	33,75
	Barytine n° 1	186,75
	Silice LoVel 39A ⁽²⁾	56,70
	<u>Polyisocyanate</u>	
10	Isocyanate 51400 H-O ⁽³⁾	113,40
	(1) cf exemple 5	
	(2) De la firme PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pa.	
	(3) Mélange de 75 % d'isocyanate KL 5-2444 (de l'exemple 3) et 25 % de l'isocyanate Mondur HC (de l'exemple 1) sur la base des 15 équivalents.	

Le produit pour couche d'apprêt a été appliqué sur des panneaux RIM par deux techniques de pulvérisation. Dans la technique comparative, on a procédé à une application classique au pistolet suivie d'une exposition à des vapeurs de DMEOLA dans une chambre classique à vapeurs d'amine. Dans l'autre technique, selon l'invention, on a revêtu d'autres panneaux RIM en se servant de vapeurs de DMEOLA pour atomiser la composition de couche d'apprêt. Les panneaux revêtus ont ensuite été soumis à des essais sur un appareil Instron pour mesure de l'allongement du revêtement sur les
20 panneaux. Les panneaux durcis en chambre ont donné en permanence des allongements à la limite d'élasticité de 90-100 % (à la rupture du revêtement sur le support). Par contre, les panneaux durcis par la nouvelle technique de pulvérisation ont donné de manière reproductible des allongements à la limite d'élasticité de 160 à
25 170 %. On pense que les propriétés supérieures d'allongements obtenues conformément à l'invention résultent d'un plus haut degré de réticulation (plus forte densité de réticulation) et de conversion
30 des groupes hydroxy dans le procédé.

D'autres panneaux ont été soumis à des essais d'exposition
35 à des conditions climatiques QUV avec les résultats suivants :

Exposition aux influences climatiquesProcédé avec pulvérisation
du catalyseurDurcissement par le catalyseur
en chambre classiqueInitial

5	pas de bronzage	pas de bronzage
	pas de farinage	pas de farinage
	brillant à 60° : 11,9	brillant à 60° : 14,1
	<u>1 000 h</u>	
	léger bronzage	bronzage modéré
10	pas de farinage	léger farinage
	brillant à 60° : 7,0	brillant à 60° : 3,0

Ces résultats mettent à nouveau en évidence les perfectionnements auxquels on parvient dans le procédé selon l'invention. Les panneaux revêtus conformément à l'invention possèdent des propriétés très supérieures dans les essais d'exposition aux influences climatiques, comparativement aux revêtements durcis en chambre classique.

Exemple 14

- On soumet un système d'uréthane pour automobile en deux emballages, durcissant à la chaleur de type classique (produit Polane de la firme PPG Industries, Pittsburgh, Pa.) à des essais dans le procédé selon l'invention. On pense que le composant "A" (Polane E 61BB7) est un polyester aliphatique à modification alkyde hydroxylé et le composant "B" (V66V27) est un agent réticulant du type poly-
- isocyanate aromatique. On a appliqué cette composition de revêtement sur un panneau SMC en utilisant de la DMEOLA à l'état de vapeurs pour atomiser le revêtement comme décrit dans l'exemple 1. On a également utilisé le même produit sur un autre panneau SMC en pulvérisant par l'air de la manière habituelle. Les deux panneaux ont ensuite été soumis à chauffage de durcissement complémentaire à 82°C.

- Le panneau traité conformément à l'invention est sec et manipulable au bout de 3 min alors que le panneau comparatif est encore humide. Le panneau revêtu conformément à l'invention résiste à 50 à 100 frottements par la méthyléthylcétone alors que le panneau comparatif n'a aucune résistance à cette épreuve. Ces résultats montrent que le procédé selon l'invention permet d'utiliser efficacement des résines aliphatiques hydroxylées aussi bien que des résines aromatiques hydroxylées.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé pour appliquer sur un support une pellicule d'une composition de revêtement à l'état liquide et comprenant un composé à fonctions hydroxy et un agent réticulant du type polyisocyanate,
5 donnant une pellicule appliquée durcissable rapidement à température ambiante, ce procédé se caractérisant en ce que :
 - (a) on produit concurremment un brouillard d'atomisation de la composition de revêtement et un gaz véhicule transportant une quantité catalytique de vapeurs d'une amine tertiaire ;
 - 10 (b) on mélange ce brouillard d'atomisation et le courant de gaz véhicule transportant les vapeurs de l'amine catalyseur ; et
 - (c) on dirige le mélange obtenu au stade (b) sur le support pour formation de ladite pellicule.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
15 la composition de revêtement comprend en outre un solvant organique volatil.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé à fonctions hydroxy est résineux ou polymère.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
20 le gaz véhicule est l'air.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz véhicule est un gaz inerte.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le gaz véhicule inerte comprend de l'azote ou de l'anhydride carbonique.
25
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz véhicule est un mélange d'air et d'un gaz inerte.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le courant de gaz d'atomisation est à une température et une pression
30 suffisantes pour empêcher une condensation de l'amine catalyseur à l'état liquide.
9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le support revêtu est soumis à une opération de conditionnement à la chaleur consistant à maintenir la pellicule durcie à une température d'environ 50 à 150°C pendant une durée d'environ 1 à 5 min.
35

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le brouillard d'atomisation du stade (b) est dirigé sur le support de manière à former une pellicule durcie ayant une épaisseur allant jusqu'à 375 μm environ.
- 5 11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent réticulant du type polyisocyanate est polymère.
12. Procédé selon la revendication 1 ou 11, caractérisé en ce que l'agent réticulant du type polyisocyanate est un polyisocyanate aromatique, un polyisocyanate aliphatique ou un mélange de tels
- 10 polyisocyanates.
13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport des équivalents de groupes hydroxy du composé aromatique à fonctions hydroxy aux équivalents d'isocyanate de l'agent réticulant du type polyisocyanate va d'environ 1:1 à 1:2.
- 15 14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'amine tertiaire à l'état de vapeurs servant de catalyseur est choisie dans le groupes consistant en la triéthylamine, la diméthyléthylamine, la triméthylamine, la tributylamine, le diméthylbenzylamine, la diméthylcyclohexylamine, la diméthyléthanolamine, la diéthyl-
- 20 éthanolamine, la triéthanolamine, la pyridine, la 4-phénylpropylpyridine, la 2,4,6-collidine, la quinoléine, l'isoquinoléine, la N-éthylmorpholine, la triéthylènediamine, les amines analogues et leurs mélanges.
15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
- 25 le brouillard d'atomisation est produit par atomisation de la composition de revêtement liquide avec le courant de gaz véhicule d'atomisation transportant les vapeurs de l'amine qui sert de catalyseur.
16. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la production concurrente du brouillard d'atomisation et du courant
- 30 de gaz transportant les vapeurs de catalyseur est réalisée dans les conditions d'une pulvérisation électrostatique.
17. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le brouillard d'atomisation est produit mécaniquement puis mis en contact avec le courant de gaz véhicule transportant les vapeurs
- 35 de l'amine qui sert de catalyseur.

18. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé à fonctions hydroxy est un composé aromatique à fonctions hydroxy.
19. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
- 5 (a) on forme un courant de gaz d'atomisation comprenant un mélange intime d'un gaz véhicule transportant une quantité catalytique d'une amine tertiaire à l'état de vapeurs,
- (b) on atomise la composition de revêtement liquide par le courant de gaz véhicule d'atomisation transportant les vapeurs
- 10 de l'amine qui sert de catalyseur, et
- (c) on dirige le brouillard d'atomisation obtenu au stade (b) sur le support pour formation de la pellicule.
20. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
- (a) on produit concurremment un brouillard d'atomisation
- 15 de la composition de revêtement sans air ou par des moyens mécaniques, et un gaz véhicule transportant une quantité catalytique d'une amine tertiaire à l'état de vapeurs,
- (b) on mélange ce brouillard d'atomisation et le courant de gaz véhicule transportant les vapeurs de l'amine qui sert de
- 20 catalyseur, et
- (c) on dirige le mélange du stade (b) sur le support pour formation de la pellicule.
21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le brouillard d'atomisation est produit par des moyens mécaniques
- 25 et entre ensuite en contact avec le courant de gaz véhicule transportant les vapeurs de l'amine qui sert de catalyseur.
22. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le brouillard d'atomisation est produit par pulvérisation sans air et entre ensuite en contact avec le courant de gaz véhicule trans-
- 30 portant les vapeurs de l'amine qui sert de catalyseur.
23. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que la production concurrente du brouillard d'atomisation de la composition de revêtement et du courant de gaz véhicule transportant les vapeurs d'amine est réalisée dans les conditions d'une pulvérisation
- 35 électrostatique.